

用等离子体增强化学汽相沉积方法 制备纳米晶粒硅薄膜光致发光*

刘湘娜 吴晓薇 鲍希茂 何宇亮

南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210008

1993年8月11日收到

报道用高氢稀释硅烷为反应气源, 用等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)方法沉积的含有纳米晶粒硅薄膜, 未经任何后处理过程, 在室温下观察到可见光致发光. 将此光发射归因于纳米硅晶粒中的光生载流子在量子尺寸效应下所产生的光子能量高于硅单晶本体能隙. 还对发光具有重要影响的一些沉积参数进行了研究.

PACC: 6855;7855;7865

一、引言

用阳极氧化方法制备的多孔硅, 由于在室温下具有很强的光致发光(PL)而成为近年来研究的热门课题^[1]. 为了能应用于器件, 多孔硅面临着两个重要的问题, 一是克服其PL的严重衰退, 二是如何使其制备工艺与集成电路工艺相容. 有人采用了诸如在干氧气氛中的高温退火等工艺^[2], 以使其发光稳定, 还有些人采用了染色腐蚀方法以及其它的沉积方法来制备材料^[3,4].

我们以高氢稀释硅烷为反应气源的 PECVD 方法制备的含纳米晶粒硅薄膜, 未经任何后处理过程, 观察到在室温下的可见光范围光致发光. 其最大的特点是发光很稳定, 且整个制备工艺与集成电路工艺相容. 本文研究了诸沉积工艺参数对 PL 峰的位置及其强度的影响, 结合 Raman 散射、电子自旋共振(ESR)以及红外光谱分析, 研究了薄膜发光机制.

二、实验过程

在用 PECVD 方法制备样品中, 硅烷的浓度比 $g_s \left(\frac{\text{SiH}_4}{\text{SiH}_4 + \text{H}_2} \right)$ 为 0.9—3.2 vol.%, 样品衬底温度 T_s 为 50—350°C, 高频(13.6MHz)功率为 30—80W, 衬底上施加的负偏压 $-V_b$ 为 30—300V, 样品厚度为 0.4—1.1 μm . 衬底材料选用了玻璃和石英. 为了消除

* 国家自然科学基金资助的课题.

PL 谱中干涉条纹的影响,衬底表面经过磨砂处理。由于玻璃和石英在可见光范围也有 PL 峰出现,故而对于较薄的样品(如薄于 $0.8\mu\text{m}$),测量结果是经过仔细地去除了来自衬底 PL 所获得。

我们使用 Raman 散射对样品进行了结构分析,使用红外吸收研究了样品中 SiH , SiH_2 , SiO 等键合情况,使用 ESR 测量了样品中的自旋密度。室温下样品的光致发光是用 5145\AA 的氩离子束为激发光源,照射在样品上的总功率 $< 30\text{mW}$ 。

三、实验结果与讨论

图1示出在同一次反应过程中,分别淀积在玻璃和石英衬底上样品的 PL 谱。这两个 PL 谱的形状及其峰的位置、峰的半高宽度(FWHM)均很相似,而且与在单晶 Si 衬底上淀积的也颇相似。由此说明,此 PL 谱只可能来自淀积的硅薄膜。

与多孔硅发光相比,这种硅膜的发光强度比前者低约两个数量级,但是它的一个明显的特点是其 PL 的稳定性很好。经激光连续照射 2h,其发光强度下降约 28%,并达到稳定,其谱的形状未见变化;持久放置空气之中,经红外吸收分析,氧峰未见增加。

衬底温度 T_s 是一个对 PL 很敏感的淀积参数。图 2 表示在其它参数不变情况下,随着 T_s 降低,PL 峰的位置轻度蓝移,其 FWHM 主要向短波方向拓宽,由 150°C 时的 0.26eV 变化到 50°C 时的 0.32eV 。图 3 示出随着 T_s 降低,PL 强度明显增加。图中 $T_s = 50^\circ\text{C}$, 100°C 以及 150°C 的样品厚度分别为 $1.1\mu\text{m}$, $0.9\mu\text{m}$ 以及 $0.45\mu\text{m}$ 。如果以非晶硅的吸收系数为 $\sim 2 \times 10^4\text{cm}^{-1}$ 来估算,则当激光穿过具有 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 厚度的样品时,其强度将下降为原来的 $1/e$,故而前两块样品并非全部被激发而发光。当 $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ 时,发光消失。

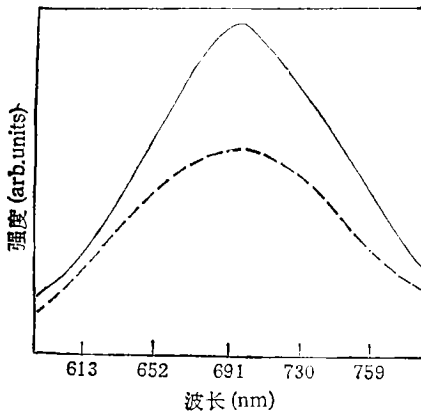


图1 纳米晶粒 Si 薄膜的 PL 谱 ---为淀积在石英衬底上;--为淀积在玻璃衬底上

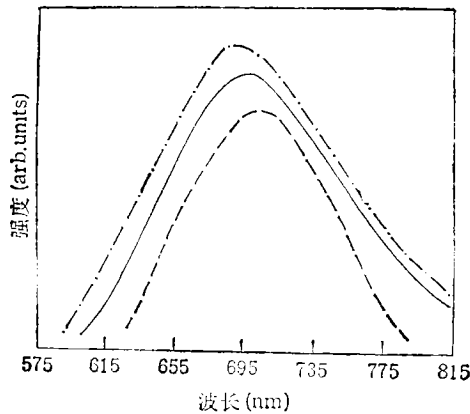


图2 淀积时样品衬底温度 T_s 分别为 50°C (---), 100°C (- · -) 以及 150°C (---) 时的纳米晶粒 Si 薄膜的 PL 谱

图 4 示出样品的 Raman 散射谱,(a),(b)中两块样品 T_s 均为 150°C ,唯一差别是高频功率分别为 30W 和 80W 。此图反映出样品为两相结构,即在 a-Si:H (其 TO 模的峰

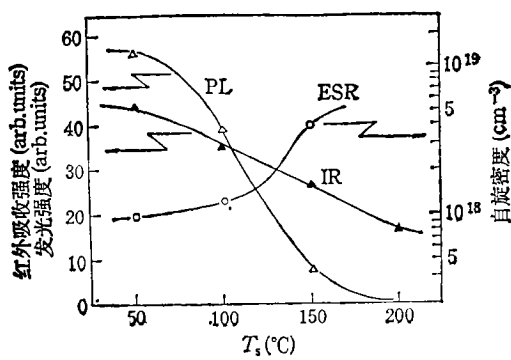


图3 纳米晶粒 Si 薄膜中 Si 与 H 原子键合振动吸收强度(▲), PL 强度(△)以及电子自旋密度(O)随样品淀积温度的变化

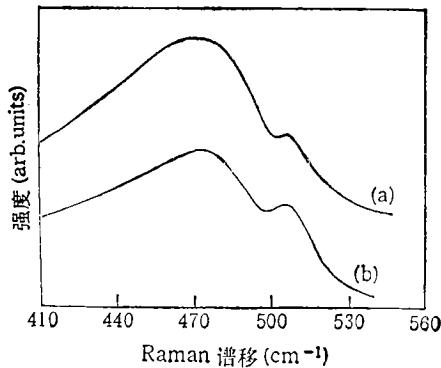


图4 纳米晶粒 Si 薄膜 Raman 散射谱 两块样品淀积条件之不同仅在于其高频功率分别为30W(a)与80W(b)

位置约为 480cm^{-1})中,嵌有细微晶粒,它们的 TO 峰皆在 509cm^{-1} . 根据 Cardona 给出的公式^[5],由微细晶粒 TO 峰位置与硅单晶 TO 峰位置的偏离可估算出(a), (b)两块样品的晶粒尺寸平均为 2.8nm ;经估算,纳米晶粒在整个薄膜中所占的比例在(a), (b)中分别约为 5% 和 11% . 由 Raman 散射得出另一块 $T_s = 100^\circ\text{C}$,高频功率为 80W 的样品,其微晶粒尺寸平均为 2.6nm . 另外还得出,图 4(b)样品的 PL 强度约为图 4(a)样品的两倍. 如果我们认为 PL 是来自膜中纳米硅晶粒在量子尺寸效应下的辐射复合,则由以上测量分析,可以得出,衬底温度主要地影响着晶粒尺寸,而高频功率主要地影响着晶粒密度. 这就解释了随着 T_s 下降, PL 峰的轻度蓝移,以及相同 T_s 的样品,但随着高频功率增加,晶粒密度增加,故而 PL 增强. 至于在高于 200°C 时,发光的消失,将在后面讨论.

图 5 示出样品的红外吸收谱,其中位于 $2090-2100\text{cm}^{-1}$ 以及位于 $630-650\text{cm}^{-1}$ 的峰,分别对应于 a-Si 中的 Si-H₂ 的拉伸振动以及包括 Si-H, Si-H₂ 和 Si-H₃ 在内的摇摆振动吸收. 图 5 中 (a), (b) 样品的差别仅在于它们的淀积温度分别为 200°C 和 100°C . 不难看出,(b)中的 Si-H, Si-H₂ 键合成分明显地多于(a)中的. 图 6 (a), (b) 表示,随着 T_s 的下降,对应这两种振动吸收峰的位置向高波数移动,这说明它们的键合变得更强. 另外,它们的吸收峰都明显增强,这说明 Si 与 H 键合的总量增加.

我们还观察到图 4 (a), (b) 两块样品(注意,它们的差别仅在高频功率分别为 30W 和 80W)的红外吸收谱竟如此地一致. 如图 7(a), (b)所示: 不仅前面讲到的两个主峰强度及位置相同,而且谱中的一些细微结构(包括微量的 Si-O 成分)也很相似. 这有力地证明,高频功率的变化,并不改变 a-Si:H 中 Si 与 H 的键合组分及振动模式. 这两块样品 PL 强度的不同可用晶粒密度的改变来说明(已知其晶粒尺寸相同),这与我们认为 PL 是来自嵌入非晶硅中的纳米晶粒光发射的机制是一致的,这将在下面进一步说明.

影响纳米晶粒发光强度的另一个重要因素是晶粒表面存在的非辐射复合中心,特别是 Si 的悬挂键. 这样,膜中 H 原子对 Si 悬挂键的补偿程度就直接影响到纳米晶粒的 PL 强度. 图 3 示出我们的 ESR 测量的重要结果. 随着 T_s 的降低, Si-H 和 Si-H₂ 的

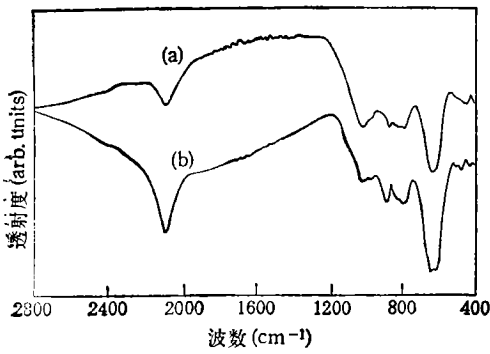


图5 纳米晶粒 Si 薄膜的红外吸收谱 两块样品淀积条件之不同仅在于其 T_s 分别为 200°C (a)与 100°C (b)

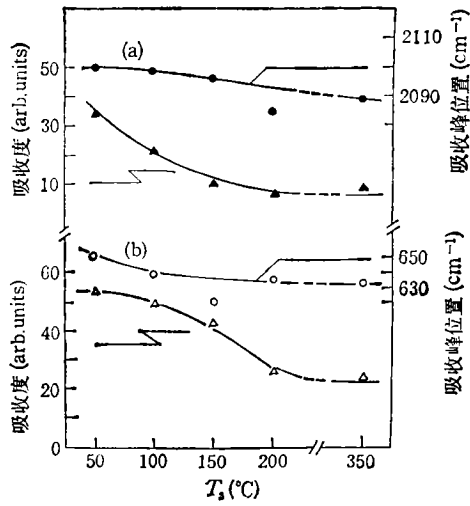


图6 纳米晶粒 Si 薄膜红外吸收峰位置及其强度与衬底温度 T_s 的关系 (a) 为 Si-H_2 的拉伸振动模; (b) 为 Si-H , Si-H_2 以及 Si-H_3 的摇摆振动模

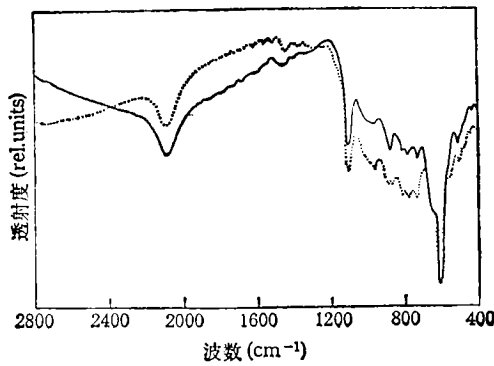


图7 纳米晶粒 Si 薄膜红外吸收谱 两块样品淀积条件之不同仅在于其高频率分别为 30W (—)与 80W (.....)

键合总量明显上升。同时，自旋密度明显下降，其结果是 PL 明显上升。由此，我们认为，在 T_s 高于 200°C 的样品中发光的消失，主要是由于晶粒表面大量的未被补偿的中性悬挂键起了非辐射复合中心作用的结果。

已知在 PECVD 中使用高氢稀释的 SiH_4 有助于微细晶粒的成核与生长^[6,7]，这是由于 $[\text{H}]$ 基对生长表面的腐蚀作用能去掉弱的、不稳定的 Si-Si 键，而保留下强的、稳定的 Si-Si 键，这有助于发光的稳定。另外，微晶粒周围 Si 的断键大量地被 H 原子所钝化（或补偿）也有助于其发光性能稳定。还有，与多孔硅疏松、脆弱的结构显然不同，纳米晶粒是嵌在致密的非晶硅本底之中，其机械性能显然优于多孔硅。然而，如果淀积过程中， SiH_4 过度地被氢稀释，致使反应方程式中“腐蚀速率”过大，接近甚至超过“生成速率”，将明显不利于微细晶粒的形成。有关的实验结果将另文发表。

衬底上施加适当负偏压,可使 $[\text{SiH}_2]^+$ 反应基以适当的动能到达样品的生成表面,也有助于稳定的微细晶粒的形成^[7,8]。但是,过度的负偏压,使得样品的发光明显下降,这可能是反应基对样品表面的冲击造成了损伤所致。另外,负偏压还有抵制反应系统中微量氧对膜的侵入作用^[7],这对膜的发光也会产生影响。这方面的研究结果也将另文发表。如何选择最佳工艺条件以提高含纳米晶粒硅薄膜发光强度的工作正在进行之中。

四、结 论

用高氢稀释的 SiH_4 为反应气源的 PECVD 方法制备的 a-Si:H 薄膜,未经任何后处理过程,观察到室温可见发光。发光峰的位置、半高宽度以及强度受样品衬底温度、 SiH_4 稀释程度、高频功率以及样品衬底上施加的直流负偏压等淀积参数影响。结合 Raman 散射,红外吸收以及 ESR 测量分析,我们认为 PL 来自嵌入 a-Si:H 中的纳米晶粒中的光生载流子,在量子尺寸效应作用下产生的光子能量超过 Si 单晶本体能隙的辐射复合。纳米晶粒周围的 H 原子,起了补偿晶粒表面 Si 的悬挂键的作用,从而对发光起重要影响。这种方法淀积的薄膜的重要特点是它的发光的高稳定性和它与集成电路工艺的相容性,故而可望其在学术研究以及器件应用上都具有重要价值。

感谢冯清海在样品制备方面的贡献,也感谢程光煦和眭云霞在 Raman 散射和 ESR 测量方面的合作。

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1990), 1046.
- [2] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 943.
- [3] H. Movisaki, F. W. Ping, H. Ono and K. Yozawa, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 1869.
- [4] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, H. Uto and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2446.
- [5] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, ed. by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, Berlin, 1982), p. 80.
- [6] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and B. Wacker, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**(1989), 151.
- [7] He Yuliang, Liu Xiangna, Wang Zhichao, Cheng Guangxi, Wang Luchun and Yu Shidong, *Science in China, Series A*, **36**(1993), 248.
- [8] S. Veprek and E. A. Sarott, *Phys. Rev.* **B36**(1987), 3344.

PHOTOLUMINESCENCE FROM NANO-CRYSTALLITES OF SILICON FILMS PREPARED BY PECVD

LIU XIANG-NA WU XIAO-WEI BAO XI-MAO HE YU-LIANG

Department, of Physics, Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008

(Received 11 August 1993)

ABSTRACT

We report in this paper the observation of visible photoluminescence (PL) at room temperature from nano-crystallites of silicon films, which are prepared in a PECVD system by using strong hydrogen diluted silane as the reactant gas source, without any post-processings. We attribute the PL to the photons above the band gap of bulk crystal silicon created by the carriers in the nano-crystallites under the function of quantum size effect. The effective deposition parameters are concerned.

PACC: 6855; 7855; 7865